

Siliziumsubstrat mit positiven Ätzprofilen mit definiertem Böschungswinkel und Verfahren zur Herstellung

Die Erfindung betrifft ein Siliziumsubstrat mit positiven Ätzprofilen mit definiertem Böschungswinkel. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung eines Siliziumsubstrates mit positivem Ätzprofil mit definiertem Böschungswinkel.

Mit dem Verfahren lassen sich

- Siliziumgießformen oder -prägewerkzeuge zur Herstellung von Polymerformteilen
- mikrofluidische Bauelemente mit Kanalsystemen und Düsen
- Bauelemente der Leistungselektronik mit Trench-Strukturen
- Spezielle Brückenstrukturen für Bauelemente der Elektronenmikroskopie o.dgl.

erzeugen.

Zahlreiche Bauelemente der Mikrosystemtechnik werden auf der Basis strukturierter Siliziumsubstrate hergestellt. Insbesondere betrifft das Bauelemente der Mikromechanik, Mikrofluidik und Leistungselektronik. Bei der Fertigung dieser Komponenten kommt dem Prozess der Siliziumstrukturierung eine herausragende Bedeutung zu.

In der Druckschrift J. P. John u. a.: J. Electrochem. Soc. Vol. 140, Nr. 9 (1993), 2622-2625 wird das nasschemische Ätzen von Siliziumsubstraten beschrieben. Dazu können beispielsweise Gemische aus Salpetersäure (HNO_3), Flußsäure (HF) und Wasser verwendet werden. Der Ätzprozess verläuft in diesem Fall vollkommen isotrop, d. h. die Maskenunterätzung ist annähernd so groß wie die Ätztiefe. Grenzen für die Anwendung dieses Verfahrens ergeben sich aus der fortschreitenden Minimierung der lateralnen Strukturabmessungen, die sich aus der Forderung nach zunehmender Miniaturisierung von Bauelementen der Mikrosystemtechnik ergibt.

Eine anisotrope nasschemische Strukturierung von Silizium gemäß H. Seidel, L. Csepregi, A. Heuberger, H. Baumgärtel: J. Electrochem. Soc., Vol. 137, No. 11, November 1990, 3612-3632 bzw. B. Kim, D. D. Cho: J. Electrochem. Soc., Vol. 145, No. 7, July 1998, 2499-2508 ist unter Verwendung von richtungsbevorzugenden alkalischen Ätzlösungen, wie Kalium-, Lithium- oder Natriumhydroxid möglich. Der anisotrope Charakter der Ätzung basiert auf den unterschiedlichen Auflösungsgeschwindigkeiten des Siliziums in den verschiedenen Kristallebenen. Die <111>-Ebene

wird am langsamsten abgetragen und wirkt deshalb als Strukturbegrenzung. Beim Ätzen von <100>-Silizium ergeben sich somit pyramidenstumpfartige Vertiefungen bei denen die (111)-Flächen in einem definierten Winkel von $54,74^\circ$ die Strukturwände bilden. Bei einer Strukturbreite b_M in der Ätzmaske kann eine maximale Ätztiefe \ddot{A}_t von

$$\ddot{A}_t = \frac{b_M}{\sqrt{2}}$$

erzielt werden.

Da die Lage der Kristallebenen nach Winkel und Raster feststeht, sind die Realisierungsmöglichkeiten für Mikrostrukturen hinsichtlich lateraler Form und Querschnittsform der geätzten Gräben stark eingeschränkt.

Im Zusammenhang mit der rasanten Entwicklung der Halbleitertechnik wurden verschiedene plasmagestützte Silizium-Ätzverfahren entwickelt. Eine Vielfalt möglicher Anlagenkonzepte für Plasmaätzanlagen und eine Vielzahl von Prozessparametern ermöglichen die Variation der Ätzprozesse in einem weiten Bereich. Insbesondere weisen Plasmaätzprozesse prinzipiell den Vorteil auf, dass eine anisotrope Strukturierung unabhängig von der Kristallorientierung möglich ist.

Plasmachemische Siliziumätzprozesse basieren meist auf Flourchemie. Wenn Silizium beispielsweise in reinem SF_6 -Plasma (SF_6 : Schwefelhexafluorid) geätzt wird, verläuft der Prozess normalerweise isotrop, so dass die Maskenunterätzung annähernd gleich der Ätztiefe ist, siehe H. v. Boenig: Fundamentals of Plasma Chemistry and Technology, p. 174, The Research Institute of Plasma Chemistry and Technology Carlsbad, CA.

Eine Anisotropie des Ätzprozesses kann u. a. auf folgende Weise erzielt werden:

Verwendung von Chlor-Brom-Fluor-Chemie

Das laterale Ätzen wird verhindert durch Seitenwandpassivierung. Dazu wird die Zusammensetzung des Ätzgases so eingestellt, dass während des Ätzprozesses auch solche chemische Reaktionen stattfinden, die zur Bedeckung der Seitenwände mit ätzresistenten Schichten führen, siehe I. W. Rangelow, H. Löschner: J. Vac. Sci. Technol. B 13 (6), Nov/Dec 1995, 2394-2399 und K.-M.

Chang, T.-H. Yeh, I-C. Deng, H.-C. Lin: Journal of Applied Physics – Sept 1, 1996, Vol. 80, Issue 5, 3048-3055.

Problematisch ist bei diesem Verfahren der hohe Aufwand für die Sicherheitstechnik sowie Gasver- und -entsorgung zur Gewährleistung der Umweltverträglichkeit.

Verwendung von Fluorchemie in Verbindung mit Sauerstoff

Häufig wird ein Gemisch aus SF₆ und Sauerstoff als Ätzgas verwendet. In den Strukturen reagiert das Silizium mit Sauerstoff-Spezies zu SiO_x. Am Boden wird die Oxidschicht durch Flour-Radikale, unterstützt durch Ionenbeschuss, schneller wieder abgetragen als an den Seitenwänden, so dass der Ätzprozess eine Vorzugsrichtung erhält. Ein optimales Verhältnis zwischen ausreichender Seitenwandpassivierung und hoher Ätzrate ist sehr schwer einstellbar. Die Kontrolle der Passivierung limitiert die erreichbare Ätztiefe, siehe I. W. Rangelow, H. Löschner: J. Vac. Sci. Technol. B 13 (6), Nov/Dec 1995, 2394-2399 u.a.

Einsatz von Cryoprozessen in Verbindung mit SF₆-/O₂-Chemie

Eine hohe Konzentration an reaktiven Ätzspezies ist die Voraussetzung, um hohe Ätzraten zu erzielen. In diesem Fall findet aber auch an den Seitenwänden ein intensiverer Ätzangriff statt. Durch Kühlung der Substrate auf Temperaturen von ca. - 110 °C nimmt die Wahrscheinlichkeit spontaner Reaktionen zwischen Silizium und Fluor an den Seitenwänden drastisch ab. Mit der chemischen Reaktionsrate sinkt die laterale Ätzrate. Am Boden der Strukturen wirkt jedoch ein intensiver Ionenbeschuss. Dieser schafft Radikalplätze und regt reaktive Teilchen an, so dass weiterhin chemische Reaktionen stattfinden. Daraus resultiert eine deutlich größere vertikale Ätzrate, siehe I. W. Rangelow, H. Löschner: J. Vac. Sci. Technol. B 13 (6), Nov/Dec 1995, 2394-2399.

„Advanced Silicon Etch-Prozess“ (ASE)

Der ASE-Prozess basiert auf einem bekannten Verfahren nach DE 42 41 045 C1, das von Lärmer and Schilp entwickelt wurde. Es handelt sich dabei um einen zyklischen Prozess, der sich aus alternierenden Abscheide- und Ätzschritten zusammensetzt. Während der Abscheideintervalle findet eine Passivierung der gesamten Substratoberfläche statt durch Abscheidung einer Polymerschicht. Im Ätzintervall wird die Polymerschicht auf allen horizontalen Flächen durch Ionenbeschuss

entfernt. Am Boden der Strukturen reagiert das freigelegte Silizium mit Fluor zu flüchtigen Reaktionsprodukten.

Charakteristische Eigenschaften des ASE-Prozesses sind:

- Realisierung von Ätztiefen von 10 ... 500 μm
- Erreichbares Aspektverhältnis: ≥ 25
- Böschungswinkel der Seitenwände nahe 90°
- Maskenunterätzung $\rightarrow 0$
- Beliebige laterale Form der Strukturen (z. B. Kanalstrukturen, Durchgangs-löcher durch Si-Wafer, Kamm-, Rasterstrukturen)
- Anwendung konventioneller Ätzmasken (z. B. SiO_2 , Fotoresist)
- Ätzrate: 3 ... 5 $\mu\text{m}/\text{min}$

Ausgehend vom gegenwärtigen Stand der Technik muss festgestellt werden, dass es bei der Siliziumstrukturierung gegenwärtig kaum technologische Möglichkeiten zur Variation des Ätzprofils gibt. Diese beschränken sich im wesentlichen auf folgende zwei Varianten:

a) völlig isotropes Ätzen (z. B. mittels SF_6 -Plasma)

Eine typische Struktur ist in Bild 1 dargestellt.

b) Realisierung von Siliziumstrukturen mit vollkommen senkrechten Seitenwänden bei Maskenunterätzungen nahe Null (siehe Bild 2)

Die Aufgabe der Erfindung besteht deshalb darin, eine Lösung anzugeben, mit der in Silizium positive Ätzprofile mit definiertem Böschungswinkel β der Seitenwände erzeugt werden können.

Erfundungsgemäß wird die Aufgabe mit einem Siliziumsubstrat mit den im Anspruch 1 angegebenen Merkmalen gelöst.

Weiterhin wird die Aufgabe durch ein Verfahren mit dem im Anspruch 2 genannten Merkmalen gelöst. Gemäß dem Verfahren wird das mit einer Maske abgedeckte Siliziumsubstrat so isotrop geätzt, dass die Maskenunterätzung u annähernd gleich der Ätztiefe \bar{A}_t ist, anschließend wird die Ätztiefe so vergrößert, dass die Maskenunterätzung konstant bleibt und die Ätzfront einen neuen Verlauf erhält, wobei mit diesem Schritt die Seitenwände der Struktur mit einem Polymer belegt

werden, danach wird das Polymer an den Seitenwänden der Struktur entfernt. Die vorgenannten Schritte werden so oft wiederholt, bis das gewünschte Ätzprofil und Ätztiefe erzeugt ist.

Vorteilhafte Varianten des Verfahrens ergeben sich aus in den Unteransprüchen genannten Merkmalen.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist ein Plasmaätzprozess (PPE-Prozess - Positive Profile Etching Process) mit dem sich Siliziumsubstrate so strukturieren lassen, dass dabei positive Ätzprofile entstehen. Der Neigungswinkel der Seitenwände der geätzten Strukturen lässt sich im Bereich zwischen 60 und 88° durch geeignete Wahl der Prozessparameter definiert einstellen. In Abhängigkeit vom Aspektverhältnis, geöffneter (d. h. zu ätzender) Fläche und Prozessvariante können Ätzraten von 3...5 µm/min und Ätztiefen bis zu 200 µm erzielt werden. Eine Begrenzung der erreichbaren Ätztiefe ergibt sich lediglich aus der Standzeit der Ätzmaske, jedoch nicht aus prozessbedingten Parametern.

Die Erfindung wird nachfolgend an Hand von Ausführungsbeispielen näher erläutert. In den Zeichnungen zeigen:

- Bild 1 eine typische Struktur nach einem isotropen Ätzprozess in reinem SF₆-Plasma
- Bild 2 eine mittels ASE-Prozess erzeugte Struktur
- Bild 3 ein angestrebtes Ätzprofil mit definiertem Böschungswinkel β
- Bild 4 ein schematischer Aufbau einer Plasmaätzanlage
- Bild 5 ein Siliziumwafer mit Ätzmaske
- Bild 6 ein Ergebnis des isotropen Si-Ätzens im reinen SF₆-Plasma
- Bild 7 ein Ergebnis nach isotropen Si-Ätzen und nachfolgendem modifiziertem ASE
- Bild 8 ein Freilegen der Seitenwände der geätzten Struktur mittels O₂-Plasma
- Bild 9 eine Darstellung der Abhängigkeit des Böschungswinkels der geätzten Struktur vom Zeitverhältnis Z
- Bild 10 eine Struktur mit Böschungswinkel $\beta=89^\circ$, geätzt bei Z=0,1
- Bild 11 eine Struktur mit Böschungswinkel $\beta=86^\circ$, geätzt bei Z=0,167
- Bild 12 eine Struktur mit Böschungswinkel $\beta=83^\circ$, geätzt bei Z=0,25

- Bild 13 eine Struktur mit Böschungswinkel $\beta=81^\circ$, geätzt bei $Z=0,33$
- Bild 14 eine Struktur mit Böschungswinkel $\beta=77^\circ$, geätzt bei $Z=0,5$
- Bild 15 eine Struktur mit Böschungswinkel $\beta=74^\circ$, geätzt bei $Z=0,67$
- Bild 16 eine Struktur mit Böschungswinkel $\beta=66^\circ$, geätzt bei $Z=1$
- Bild 17 eine Struktur mit Böschungswinkel $\beta=60^\circ$, geätzt bei $Z=2$
- Bild 18 ein Prägewerkzeug aus Silizium
- Bild 19 zwei Strukturen in Silizium mit Y-förmigem Ätzprofil
- Bild 20 eine Siliziumstruktur für Flüssigkeitsspeicherzellen
- Bild 21 ein Trench in Silizium mit leicht geneigten Seitenwänden
- Bild 22 eine Metall-Brückenstruktur auf Silizium
- Bild 23 eine Cu-Brückenstruktur, hergestellt mittels PPE-Prozess
- Bild 24 eine freigelegte Cu-Brücke

Die Bilder 1 und 2 dienen zur Erläuterung des Standes der Technik. Bild 1 zeigt eine typische Struktur nach einem isotropen Ätzprozess in reinem SF_6 -Plasma. Bild 2 zeigt eine mittels ASE-Prozess erzeugte Struktur. Bild 3 zeigt schematisch ein angestrebtes positives Ätzprofil mit dargestelltem Böschungswinkel β .

Zur erfindungsgemäßen Strukturierung des Siliziumsubstrates entsprechend Bild 3 eignet sich eine Plasmaätzanlage der Firma Surface Technology Systems Limited (STS), Großbritannien. Eine solche Anlage ist in Bild 4 schematisch dargestellt.

An dieser Anlage können 4"- oder 6"-Silizium-Wafer bearbeitet werden. Das Beschicken des Plasmareaktors erfolgt über eine Schleuse 1. Die Silizium-Wafer 2 werden auf einer Substratelektrode durch eine mechanische Klammerung 3 gehalten und mittels Helium-Rückseitenkühlung gekühlt. Zur Vakumerzeugung ist ein Pumpensystem, bestehend aus Drehschieber- 4 und Turbomolekularpumpe 5 vorgesehen. Der Prozessgasdruck lässt sich im Bereich von 1...15 Pa einstellen. Als Prozessgase lassen sich Stickstoff (N_2), Sauerstoff (O_2), Argon (Ar), Tetrafluormethan (CF_4), Schwefelhexafluorid (SF_6) und Octafluorcyclobutan (C_4F_8) über einen Gaseinlass 7 zuführen. Ein Hauptbestandteil der Anlage ist die hochdichte ICP-Plasmaquelle 6, in die eine HF-Leistung von maximal 1 kW eingekoppelt werden kann. Die Substratelektrode ist biasfähig und kann mit einer HF-Leistung von maximal 300 W beaufschlagt werden. Dazu ist ein

Anpassnetzwerk **8** und ein HF-Generator **9** vorgesehen. Die Frequenz beträgt in jedem Fall 13,56 MHz. An der Anlage ist die Durchführung zyklischer Prozesse möglich.

Die Messung von Ätztiefen kann mit Hilfe eines Oberflächenprofilometers der Firma TENCOR INSTRUMENTS mit einer Genauigkeit von $\pm 5\text{nm}$ erfolgen.

Das erfindungsgemäße Verfahren, der sogenannte der PPE-Prozess wird zyklisch durchgeführt. Das Verfahren setzt sich aus drei Schritten zusammen, die sich stets in der gleichen Reihenfolge wiederholen. Das Verfahren weist folgenden Ablauf auf.

Es wird vorausgeschickt, dass das Siliziumsubstrat mit einer Ätzmaske wie in Bild 5 versehen ist. Dabei kommen Maskenmaterialien wie Fotoresist, thermisches Siliziumoxid (SiO_2), Fotoresist und SiO_2 kombiniert sowie Metallmasken aus Aluminium oder Kupfer zum Einsatz.

Im ersten Schritt wird das Siliziumsubstrat in einem reinen SF_6 -Plasma gemäß der Darstellung in Bild 6 isotrop geätzt. Bei diesem Ätzschritt ist die Maskenunterätzung u annähernd gleich der Ätztiefe \bar{A}_t .

Im zweiten Schritt wird entsprechend Bild 7 das Siliziumsubstrat einem modifizierten ASE-Prozess unterworfen. Da der ASE-Prozess absolut senkrecht ätzt, wird die Ätztiefe vergrößert, aber die Maskenunterätzung bleibt konstant, die Ätzfront erhält einen neuen Verlauf. Die Seitenwände der Strukturen sind nach dem ASE-Prozess mit einem Polymer belegt.

Im dritten Schritt wird das Polymer an den Seitenwänden der Struktur durch O_2 -RIE entfernt und eine geätzte Struktur wie in Bild 8 erhalten.

Die Verfahrensschritte 1-3 werden nun so oft wiederholt, bis die gewünschte Ätztiefe erreicht ist. Durch Überlagerung der Ätzfronten, die aus den beiden Siliziumätzprozessen entsprechend den Schritten a) und b) resultieren, entstehen positive Ätzprofile mit Böschungswinkeln zwischen 60 und 88° .

In der Tabelle 1 sind die Prozessparameter für jedes Intervall enthalten. In Tabelle 2 sind die Parameter des modifizierten ASE-Prozesses denen des bekannten Bosch-Prozesses gegenübergestellt. Eine reproduzierbare Einstellung eines gewünschten Böschungswinkels ist durch Wahl eines geeigneten Zeitverhältnisses Z für die Schritte 1 und 2 möglich.

$$Z = \frac{t_{SF_6-RIE}}{t_{ASE \text{ (Modifiziert)}}}$$

Je größer der zeitliche Anteil des isotropen Ätzens im reinen SF₆-Plasma ist, desto kleiner wird der Böschungswinkel. Bild 9 zeigt diesen Zusammenhang. Die Bilder 10 bis 17 zeigen Beispiele für reale Strukturen mit einem abnehmenden Böschungswinkel β , die dementsprechend geätzt wurden.

Ausführungsbeispiel 1

Strukturierte Silizium-Substrate können als Form zum Gießen von Bauteilen aus Polymeren o. a. gießfähigen Substanzen verwendet werden. Das Ergebnis der Siliziumstrukturierung ist von entscheidender Bedeutung für die Trennbarkeit der gegossenen Teile von der Form. Böschungswinkel der Seitenwände $< 90^\circ$ erleichtern die Entnahme der geformten Teile wesentlich. Bild 18 zeigt eine Siliziumstruktur mit einem Böschungswinkel von 88° , die als Prägwerkzeug zur Herstellung von Polymerteilen mit Kanalstrukturen für die Medizintechnik geeignet ist.

Ausführungsbeispiel 2

Mikrofluidische Bauelemente enthalten oft Kanalsysteme und Düsen, die durch entsprechende Strukturierung von Siliziumsubstraten erzeugt werden. Hierbei besteht zunehmend die Forderung, Strukturen mit komplizierten lateralen und vertikalen Formen zu realisieren. Dies beinhaltet u. a. die Erzeugung von Strukturen mit zusammengesetztem Ätzprofil oder von Ätzprofilen mit wechselndem Böschungswinkel. Beispiele dafür sind in den Bildern 19 a) und b) dargestellt.

Ausführungsbeispiel 3

Speicherzellen für Flüssigkeiten können beispielsweise eine Form haben, wie sie in Bild 20 zu sehen ist. Die dargestellten Strukturen wurden ebenfalls mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erzeugt.

Ausführungsbeispiel 4

Bei der Herstellung von Bauelementen der Leistungselektronik werden häufig tiefe Gräben in Silizium geätzt, die anschließend mit Dielektrika beschichtet bzw. mit Metallen zu füllen sind. Auf diese Weise sollen Kapazitäten oder Durchkontaktierungen erzeugt werden. Das homogene Beschichten und voidfreie Füllen der Trenches wird erleichtert, wenn der Böschungswinkel zwischen 85... 88° liegt. Bild 21 zeigt ein Beispiel für einen solchen Trench.

Ausführungsbeispiel 5

In der Elektronenmikroskopie werden spezielle Metall-Brückenstrukturen auf Silizium benötigt. Für einen solchen Fall kann auf einem Siliziumsubstrat eine freie Metallbrücke, die mit Kontakt-Pads verbunden ist, erzeugt werden (Bild 22).

Das Freilegen solcher Metallbrücken stellt für die Siliziumstrukturierung bisher ein Problem dar. Einerseits soll das Silizium auf der Rückseite des Metallstreifens bis zu einer Ätztiefe von 200...500 µm vollständig entfernt werden, andererseits wird eine minimale Unterätzung des SiO₂ unter den Kontaktspads angestrebt. Damit soll trotz Miniaturisierung der Bauelemente die Stabilität der Struktur gewährleistet bleiben. Die Bilder 23 und 24 zeigen mit dem Verfahren realisierbare Strukturen dieser Art.

Bezugszeichenliste

- 1 - Schleuse
- 2 - Silizium-Wafer
- 3 - mechanische Klammerung
- 4 - Drehschieberpumpe
- 5 - Turbomolekularpumpe
- 6 - ICP-Plasmaquelle
- 7 - Gaseinlass
- 8 - Anpassnetzwerk
- 9 - HF-Generator

Schritt	1	2	3
Name	SF ₆ -RIE	modifiziertes ASE	O ₂ -RIE
Funktion	isotropes Siliziumätzen	vertikales Siliziumätzen	Polymerentfernung
		Polymerabscheidung	Siliziumätzen
Prozeßgase	130 sccm SF ₆	85 sccm C ₄ F ₈	130 sccm SF ₆
Prozeßgasdruck	4 Pa	1,3 Pa	2,7 Pa
ICP-Leistung	600 W	600 W	600 W
HF-Leistung an Subratelektrode	12 W	-	12 W
Konstante Intervallzeiten		5 s	8 s

Tabelle 1: Prozeßparameter für jedes Intervall des PPE-Prozesses

Parameter	Standard-ASE-Prozeß nach Bosch-Patent			Modifizierter ASE-Prozeß
	Polymerabscheidung	Siliziumätzen	Polymerabscheidung	Siliziumätzen
Prozeßgase	85 sccm C ₄ F ₈	130 sccm SF ₆	85 sccm C ₄ F ₈	130 sccm SF ₆
Prozeßgasdruck	2,7 Pa	5,3 Pa	1,3 Pa	2,7 Pa
ICP-Leistung	600 W	600 W	600 W	600 W
HF-Leistung an Subratelektrode	-	12 W	-	12 W
Konstante Intervallzeiten	8 s	12 s	5 s	8 s

Tabelle 2: Gegenüberstellung der Parameter des patentierten Bosch-Prozesses und des modifizierten ASE-Prozesses

STEPS	1	2	3
NAME	SF ₆ - RIE	MODIFIED ASE	O ₂ - RIE
FUNCTION	ISO-TROPIC SILICON ETCHING	VERTICAL SILICON ETCHING	POLYMER REMOVAL
PROCESS GASES	130 sccm SF ₆	POLYMER DEPOSITION	SILICON ETCHING
PROCESS GAS PRESSURE	4 Pa	85 sccm C ₄ F ₈	130 sccm SF ₆
ICP - POWER	600 W	600 W	600 W
HF - POWER AT SUBSTRATE ELECTRODE	12 W	—	12 W
CONSTANT INTERVAL TIME		5 s	8 s

TABLE 1 : PROCESS PARAMETERS FOR EVERY INTERVAL OF PPE - PROCESS

PARAMETER	STANDARD ASE - PROCESS ACCORDING TO BOSCH PATENT	MODIFIED ASE-PROCESS
POLYMER DEPOSITION	SILICON ETCHING	POLYMER DEPOSITION
PROCESS GASES	85 sccm C_4F_8	130 sccm SF_6
PROCESS GAS PRESSURE	2,7 Pa	5,3 Pa
ICP POWER	600 W	600 W
HP POWER AT SUBSTRATE ELECTRODE	-	12 W
CONSTANT INTERVAL TIME	8 s	12 s
		5 s
		8 s

TABLE 2 : COMPARISON OF PARAMETERS OF PATENTED
BOSCH-PROCESS AND MODIFIED ASE - PROCESS